Ultrarotspektren kristalliner und geschmolzener Dicarbonsäuren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Ernst Schönmann
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1943

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0187

Ultrarotspektren kristalliner und geschmolzener Dicarbonsäuren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Ernst Schönmann
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1943

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. M. Wehrli und Dr. E. Miescher.

Basel, den 25. Februar 1943.

Prof. Dr. H. Erlenmeyer
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XVI. Jahrgang, Nr. 4, 1943.

Ultrarotspektren kristalliner und geschmolzener Dicarbonsäuren[1])

von **Ernst Schönmann.**

Inhalt: Als Fortsetzung früherer Untersuchungen werden mit einem Prismenspektrometer im Wellenzahlbereich 600 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} die Absorptionsspektren der Dicarbonsäuren HOOC—$(CH_2)_n$—COOH mit $n = 3,4,5,6$ und 7 vermessen. Durch Verwendung von im Hochvakuum aufgedampften Kristallschichten an Stelle der aus Lösungen auskristallisierten, ergibt sich eine erhöhte Messgenauigkeit. Um die Ultrarotspektren der dünnen Absorptionsschichten ober- und unterhalb des Schmelzpunktes untersuchen zu können, wird eine spezielle Methodik ausgearbeitet und auf die Glutarsäure (Smp. 97,5°) angewandt.

Ergebnisse: Die von Fichter & Wehrli bei den ersten vier Dicarbonsäuren gefundenen Gruppenschwingungsfrequenzen werden auch bei den längeren Kettenmolekülen festgestellt und analog gedeutet. Für Korksäure ($n = 6$) wird eine numerische Berechnung der Kettenschwingungsfrequenzen nach der Theorie von Bartholomé & Teller durchgeführt und eine befriedigende Übereinstimmung mit den Experimenten gefunden.

Die Verschiebungen und Intensitätsänderungen der Banden beim Schmelzen der Glutarsäure ($n = 3$) zeigen, dass die Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen stark gelockert werden. Die O—H-Gruppenfrequenz bleibt im Temperaturintervall von 20° bis 90° C konstant, während sie beim Schmelzen von 3040 cm^{-1} nach 3190 cm^{-1} verschoben wird. Die OCO-Gruppe des Carboxylradikals ist im Kristall symmetrischer als in der Flüssigkeit.

§ 1. Die Ultrarotspektren homologer organischer Substanzen zeigen oft gewisse Gesetzmässigkeiten, und es ist deshalb von Interesse, ganze homologe Reihen zu untersuchen. So haben Fichter[2]) und Wehrli[3]) die ersten vier Glieder aus der Reihe der Dicarbonsäuren HOOC—$(CH_2)_n$—COOH $n = 0,1,2,3$ im festen Zustand untersucht. Sie finden dabei eine auffallende Oszillation der Kettenschwingungsfrequenzen mit steigender Zahl der Kettenglieder. Auch andere Frequenzen, die Gruppenschwingungen zugeordnet werden, zeigen ein eigenartiges Hin- und Herpendeln mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome. Da das erste Glied

[1]) Über einen Teil dieser Arbeit ist ein kurzer Bericht erschienen: M. Wehrli und E. Schönmann, H. P. A. **15**, 317, 1942.

[2]) R. Fichter, H. P. A. **13**, 309 und 342, 1940. R. Fichter und M. Wehrli, H. P. A. **14**, 189, 1941.

[3]) M. Wehrli, H. P. A. **14**, 516, 1941.

der Reihe, die Oxalsäure, als Dihydrat untersucht worden ist, und deshalb etwas aus der Reihe heraustritt, genügen die drei übrigen Säuren nicht, um die erwähnten Oszillationen eindeutig festzulegen. Erstes Ziel dieser Arbeit soll nun sein, die vier nächst höheren Dicarbonsäuren, die Adipin-, Pimelin-, Kork- und Azelainsäure mit $n = 4$ bis 7 zu untersuchen, um an Hand einer längeren Reihe die Ultrarotspektren besser deuten zu können. Im Verlaufe dieser Messungen ist eine kurze Mitteilung von Lecomte[1]) über Ultrarotspektren von Dicarbonsäuren erschienen. Die Ergebnisse werden in § 4 ausführlich besprochen.

Der Vergleich der Spektren der Säuren im flüssigen und festen Zustand verspricht eine weitere Klärung der Vorgänge beim Schmelzprozess. Ein zweites Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Untersuchung der Glutarsäure HOOC—$(CH_2)_3$—COOH in der Umgebung des Schmelzpunktes. Über das Verhalten der Ultrarotspektren organischer Moleküle in der Nähe des Schmelzpunktes ist noch wenig bekannt. Die einzigen Untersuchungen dieser Art scheinen die von Taschek und Williams[2]) an einigen aromatischen Verbindungen zu sein. Ihre Spektren zeigen beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand deutliche Frequenzverschiebungen und bemerkenswerte Änderungen in der Intensität einzelner Banden.

I. Ultrarotspektren kristalliner Dicarbonsäuren.

§ 2. Versuchsanordnung und Messmethodik.

Apparatur.

Zur Ausmessung der Spektren diente das früher beschriebene[3]), im hiesigen Physikalischen Institut hergestellte Ultrarotspektrometer. Die Spiegel wurden im Hochvakuum frisch veraluminisiert. Für den Wellenzahlbereich von 600 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} kam ein neues Steinsalzprisma[4]) von 60° 0′, 70 mm Seitenlänge und 55 mm Höhe in Anwendung, welches im Gegensatz zu früher das ganze Öffnungsverhältnis des Spektrometers von 1 : 6 auszunützen gestattete. Für das Gebiet von 2500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} stand ein Quarz-Cornu-Prisma von 60° 0′, 54 mm Seitenlänge und 32 mm Höhe zur Verfügung.

Als Strahlungsquelle kam ein Nernstbrenner in wassergekühltem Gehäuse, als Strahlungsempfänger ein Radiomikrometer

[1]) J. Lecomte, Comptes Rend. **211**, 776, 1940.
[2]) R. Taschek und D. Williams, J. chem. phys. **6**, 546, 1938 und **7**, 11, 1939
[3]) R. Fichter und M. Wehrli (l. c.).
[4]) Von der Firma Steeg und Reuter, Bad Homburg.

zur Anwendung. Die Temperatur des Nernstbrenners wurde durch Regulierung der Stromstärke mittels Eisen-Wasserstoffwiderständen auf ca. 2000° K konstant gehalten. Die ganze Anordnung befand sich auf einem erschütterungsfrei aufgestellten Spezialtisch, um jede mechanische Störung des Radiomikrometers zu vermeiden.

Die Dispersionskurven der Prismen wurden aus den Brechungsindizes von Steinsalz respektive Quarz berechnet und empirisch mit Hilfe der bekannten Banden von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff kontrolliert. Bei beiden Prismen fügten sich die experimentell gefundenen Werte gut in die berechneten Dispersionskurven ein. Im Übergangsgebiet zwischen Quarz und Steinsalz, d. h. zwischen 4 μ und 5 μ ist das Auflösungsvermögen der Apparatur nur sehr gering. Die absoluten Spaltöffnungen variierten zwischen 0,1 mm und 1 mm. Umgerechnet auf die spektralen Spaltbreiten, die jeweils in den Figuren eingezeichnet sind, ergab sich für alle Werte dieselbe Grössenordnung von 10 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} [1]). Nur im Übergangsgebiet zwischen 4 μ und 5 μ war sie etwas ungünstiger, sie betrug dort bis 30 cm^{-1}. Die absorbierenden Kristallschichten befanden sich auf Steinsalzplatten und wurden direkt vor den Eintrittsspalt des Spektrometers gebracht.

Versuchsmethodik.

Bei den Messungen wurde folgendermassen vorgegangen. Zur Bestimmung eines Messpunktes mussten am Radiomikrometer folgende Ablesungen gemacht werden: Nullpunkt — polierte Steinsalzplatte ohne Schicht — polierte Steinsalzplatte mit Kristallschicht — Nullpunkt. Diese Reihenfolge wurde immer im gleichen Sinn durchlaufen. Um jede Reflexion und jede Absorption des Steinsalzes selbst zu eliminieren, wurden jeweils zwei möglichst gleiche Steinsalzplatten gewählt, indem eine planparallel geschliffene und fertig polierte grosse Platte halbiert wurde. Die immer vorhandene langsame, konstante Nullpunktswanderung des Radiomikrometers, welche normalerweise 2 bis 4 Skalenteile während einer Messung betrug, wurde durch Interpolation berücksichtigt.

[1]) Unter der spektralen Spaltbreite versteht man das vom Spalt hindurchgelassene Wellenzahlenintervall $\Delta\nu$, dessen Grösse von der Dispersion abhängt. Sie wird mit ausreichender Genauigkeit gemessen, indem man z. B. die Na_D-Linie durch Drehung des Prismas nacheinander auf die beiden Ränder des Spalts einstellt. Der gemessenen Winkeldifferenz entspricht ein $\Delta\nu$, welches man aus der Dispersionskurve entnehmen kann.

§ 3. Herstellung der Schichten.

Es wurden folgende Substanzen untersucht:

Adipinsäure	$HOOC—(CH_2)_4—COOH$	Smp.	153°
Pimelinsäure	$HOOC—(CH_2)_5—COOH$	,,	105,5°
Korksäure	$HOOC—(CH_2)_6—COOH$	,,	140°
Azelainsäure	$HOOC—(CH_2)_7—COOH$	,,	108°

Die beiden ersten waren Reinstpräparate von Heyl, die zwei andern Reinstpräparate von Scheering-Kahlbaum. Die Herstellung der sehr dünnen Absorptionsschichten wurde wesentlich verbessert. An Stelle der Auskristallisierung aus organischen Lösungsmitteln tritt nun die Methode der Aufdampfung auf Steinsalzplatten im Hochvakuum. Die Substanzen werden im Hochvakuum elektrisch erhitzt und schlagen sich auf einer gegenüberliegenden Na · Cl-Platte nieder. Eine Zersetzung der Substanz durch das Erhitzen findet nicht statt.

auskristallisiert
Vergr. = 100

aufgedampft (Vergr. = 600)
Schichtdicke ~ 5 μ

Fig. 1.
Absorptionsschichten.

Figur 1 gibt einen Vergleich zwischen einer auskristallisierten und einer aufgedampften Schicht. Die auskristallisierte Schicht zeigt zwischen den Kristallen relativ grosse Lücken, wodurch natürlich, wie Figur 2 sehr deutlich beweist, die Absorptionskurven stark verflacht werden. Die durch Aufdampfung erzeugten, viel homogeneren Schichten ergeben schärfere Banden, was die Schwingungsfrequenzen genauer zu bestimmen gestattet. Die neuen Kurven geben mehr Details und lassen auch ganz schwache Banden erkennen. Zur Kontrolle wird jedoch für jede Substanz auch

eine auskristallisierte Schicht durchgemessen. Es ergeben sich in jedem Falle für beide Methoden dieselben Banden, von sehr schwachen abgesehen, welche nur an den aufgedampften Schichten gemessen werden können. In Figur 2 sind zwei entsprechende Kurven einander gegenübergestellt.

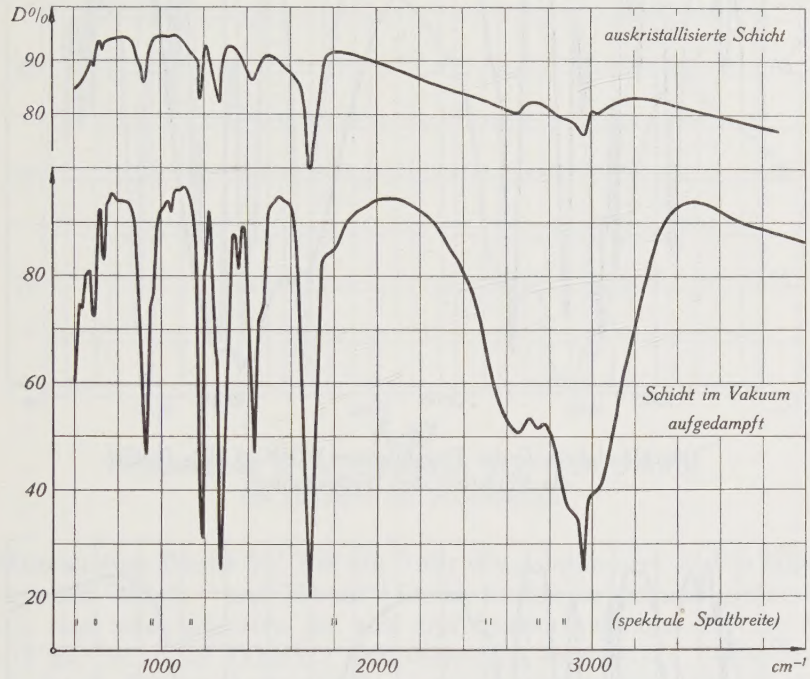


Fig. 2.
Durchlässigkeit D der Adipinsäure $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ als Funktion der Wellenzahlen.

§ 4. Experimentelle Ergebnisse.

In den Figuren 2 bis 5 sind die Durchlässigkeitskurven der vier gemessenen Dicarbonsäuren als Funktion der Wellenzahlen (cm^{-1}) dargestellt. Für jede Verbindung wurden zwei verschieden dicke, aufgedampfte und eine auskristallisierte Schicht vermessen. In Tabelle 1 sind die gemessenen Wellenzahlen ν in cm^{-1} und die relativen Intensitäten i der Banden zusammengestellt. Sie enthält nur solche Frequenzen, welche an zwei verschiedenen aufgedampften Schichten erhalten wurden.

Drei der Säuren hat schon Lecomte vermessen. Für Adipin-, Pimelin- und Azelainsäure gibt er folgende ungefähren Absorptionsstellen an: Eine schwache Bande um 680 cm^{-1} für alle drei

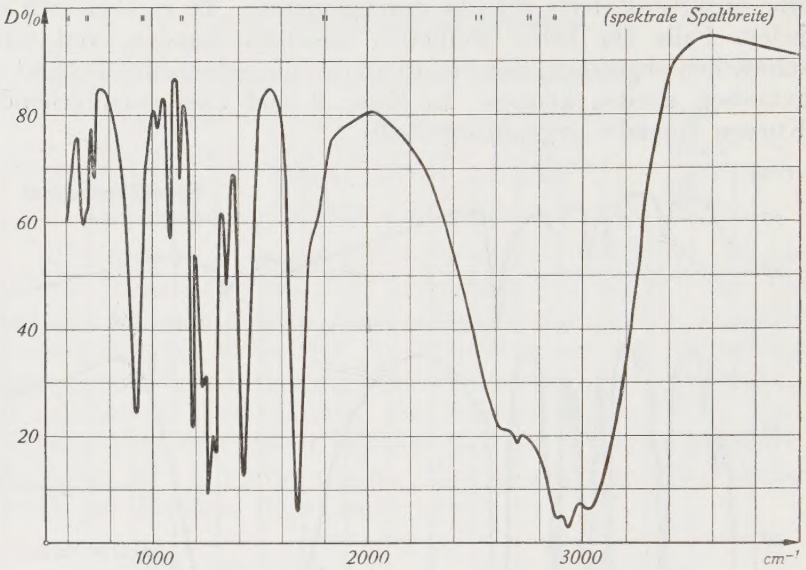


Fig. 3.
Durchlässigkeit D der Pimelinsäure $HOOC-(CH_2)_5-COOH$ als Funktion der Wellenzahlen.

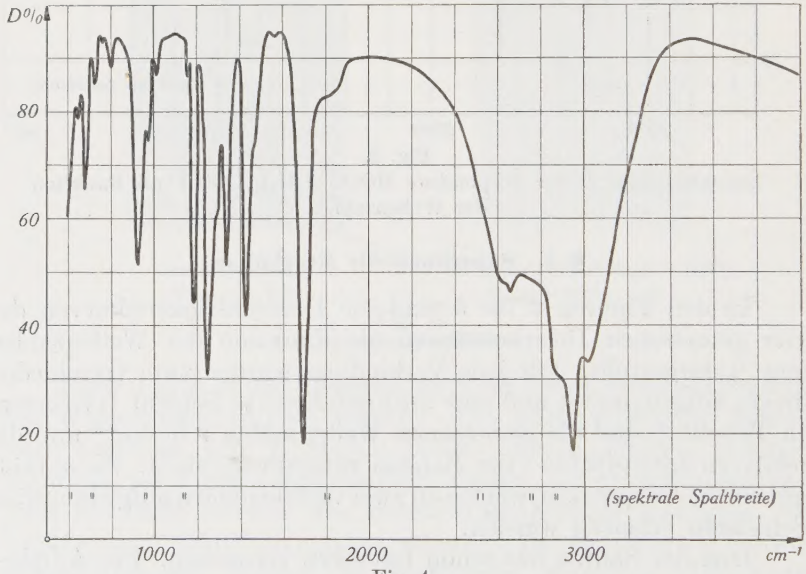


Fig. 4.
Durchlässigkeit D der Korksäure $HOOC-(CH_2)_6-COOH$ als Funktion der Wellenzahlen.

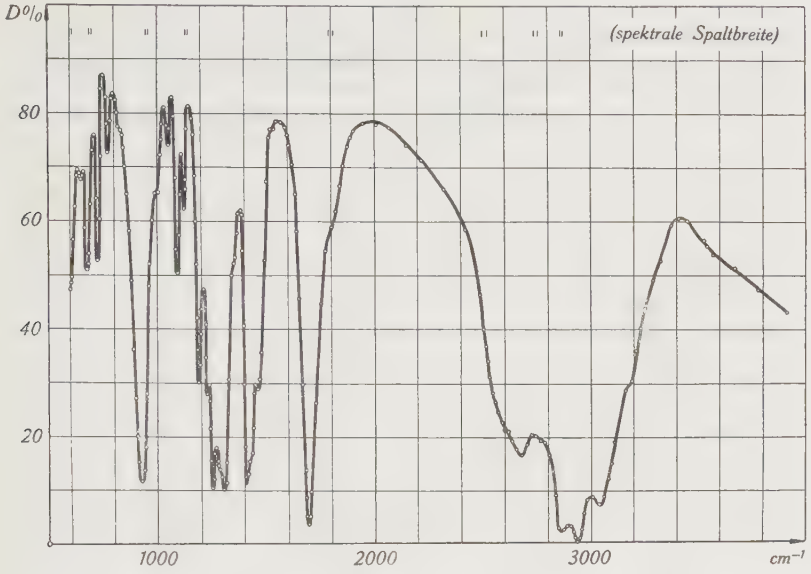


Fig. 5.
Durchlässigkeit D der Azelainsäure $HOOC-(CH_2)_7-COOH$ als Funktion der Wellenzahlen.

Säuren; eine Bande bei 735 cm^{-1} für die Adipinsäure und je eine zwischen 720 cm^{-1} und 724 cm^{-1} für die beiden andern und schliesslich eine sehr intensive für alle drei Säuren zwischen 900 cm^{-1} und 920 cm^{-1}. In Tabelle 1 sind diejenigen Frequenzen, die wahrscheinlich den von LECOMTE (l. c.) gemessenen entsprechen, durch einen Stern bezeichnet. Die Zuordnung ist etwas schwierig, weil er nur die ungefähre Lage der Banden angibt.

Die Berechnung der relativen Intensitäten in Tabelle 1 erfolgt nach einem von SCHÄFER und KERN[1]) angegebenen Verfahren. Für die absoluten Intensitäten gilt:

$$I = \lg \frac{D_{max}}{D_{min}} \cdot \Delta\nu .$$

Die relativen Intensitäten i beziehen sich auf die willkürlich mit 10 angenommene Intensität der Bande um 1700 cm^{-1}. D_{min} bedeutet den Minimalwert der Durchlässigkeit in der Bande und D_{max} das Durchlässigkeitsmaximum in unmittelbarer Umgebung der Bande; $\Delta\nu$ ist die Breite der Bande bei der Durchlässigkeit $D = \sqrt{D_{min} \cdot D_{max}}$.

[1]) CL. SCHÄFER und R. KERN, ZS. f. Phys. **78**, 609, 1932.

Tabelle 1.

Wellenzahlen ν der Absorptionsmaxima und relative Intensitäten i der Banden.

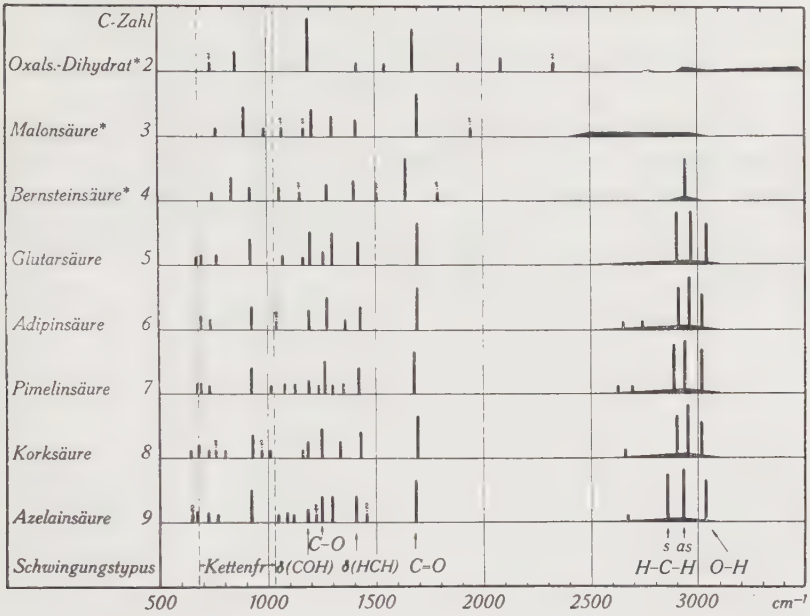
Adipinsäure $HOOC-(CH_2)_4-COOH$		Pimelinsäure $HOOC-(CH_2)_5-COOH$		Korksäure $HOOC-(CH_2)_6-COOH$		Azelainsäure $HOOC-(CH_2)_7-COOH$	
$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{cm^{-1}}$	i
				645	0	652	0?
		676	1d	680	1	677*	½
690*	1	692*					
735*	½	729*	0	725	0	724*	½
				760	0?	772	0
				802	0		
926*	4	924*	5	930	4	926*	7
				971	0?		
1040	0?	1017	0	1010	0	1048	0
		1080	½			1091	½
		1125	½	1162	0	1122	0
1190	3	1190	1	1186	2	1186	1
		1235	0			1223	0?
1275	7	1265	7	1250	6	1250	10d
		1300	0			1300	
1362	½	1350	½	1334	2		
1430	4	1420	5	1430	5	1410	5
						1461	0?
1695	10**	1682	10**	1695	10**	1690	10**
2650		2625		2660		2675	
2740		2695					
2910	50b	2890	77b	2900	62b	2860	55b
2960		2940		2950		2935	
3020		3020		3015		3040	

d = Doppelbande; b = breit; ? = sehr schwach, unsicher; ** = Intensität angenommen; * = schon von LECOMTE (l. c.) gemessen; 0 = schwach, Intensität kleiner als ½.

§ 5. Diskussion.

In organischen Kettenmolekülen unterscheidet man Gruppen- und Kettenschwingungen. Bei den ersteren schwingen hauptsächlich die Atome gewisser Gruppen (z. B. der CH_2-Gruppe) in erster Näherung unabhängig vom Rest des Moleküls. Bei den Kettenschwingungen schwingt das ganze Kohlenstoffgerüst, wobei annäherungsweise die CH_2- und Carboxylgruppen als einheitliche Massen betrachtet werden dürfen. Da gewisse Atomgruppen in verschiedenen Molekülen immer wieder vorkommen, treten in den Spektren auch immer wieder dieselben Frequenzen, die sogenannten

Gruppenschwingungsfrequenzen auf. Die Kettenschwingungsfrequenzen hingegen sind typisch für ein Molekül. Sie sind abhängig von der Kettenlänge, der Gestalt und den Symmetrieeigenschaften des Moleküls.



* nach Fichter (l. c.)

Fig. 6.
Ultrarotbanden der Dicarbonsäuren.

In Figur 6 sind die Spektren der hier vermessenen Dicarbonsäuren schematisch aufgezeichnet. Es fällt sofort auf, dass oberhalb 1000 cm^{-1} in allen Spektren zur Hauptsache die gleichen Banden vorkommen, welche deshalb bestimmten Gruppenschwingungen zugeordnet werden. Unterhalb 1000 cm^{-1} befindet sich das Gebiet der Kettenschwingungsfrequenzen. Hier liegen die Verhältnisse etwas anders. Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome ändern sich die Spektren, und zwar wächst die Anzahl der Frequenzen mit wachsender Kettenlänge. Diese Tatsache ist theoretisch zu erwarten.

Zu den einzelnen Säuren ist folgendes zu sagen:

a) Adipinsäure ($HOOC—(CH_2)_4—COOH$).

Für die Adipinsäure liegt eine vollständige Röntgen-Fourier-Analyse von Mac Gillavry[1]) vor. Sie ergibt folgendes Bild:

[1]) C. H. Mac Gillavry, Rec. trav. chim. Pays-Bas **60**, 605 1941.

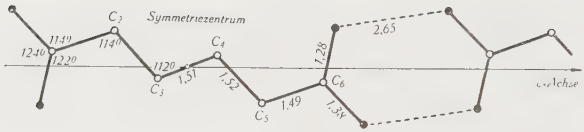


Fig. 7.

Strukturelement der Adipinsäure (nach Mac Gillavry).

o = C, • = 0, -------- = Wasserstoffbrücken, Atomabstände in AE.

Das Molekül ist nicht ganz eben, vielmehr sind die Enden um C_2 respektive C_5 (siehe Fig. 7) um einige Grade aus der Ebene der mittleren C-Atome ($C_2 \ldots C_5$) herausgedreht. Die Abstände und Valenzwinkel sind aus der Figur ersichtlich. Die Carboxylgruppen aneinanderstossender Moleküle sind complanar und durch Wasserstoffbrücken O....H—O gebunden[1]).

Das Ultrarotspektrum der Adipinsäure ist in Fig. 6 dargestellt. Um 3000 cm^{-1} befindet sich ein breites Absorptionsgebiet mit drei scharf ausgeprägten Maxima. Für die Banden bei 2910 cm^{-1} und 2960 cm^{-1} müssen die symmetrische und die antisymmetrische H—C—H-Schwingung verantwortlich gemacht werden. Da wie bei den ersten vier Dicarbonsäuren die normale O—H-Bande bei ca. 3500 cm^{-1} vollständig fehlt, ist anzunehmen, sie sei wegen der Wasserstoffbrücken nach 3020 cm^{-1} verschoben. Die Röntgenanalyse hat gezeigt, dass solche Wasserstoffbindungen vorhanden sind, und es ist bekannt, dass diese die O—H-Bande nach kleinern Frequenzen verschieben.

Das Modell $O\diagup C \diagdown O$ besitzt zwei Valenzschwingungsfrequenzen ν_1 und ν_2 und eine Deformationsschwingungsfrequenz ν_δ. Bei der Vereinfachung auf zweiatomige Gruppen entspricht ν_1 der C=O− und ν_2 der C−O-Valenzschwingung. Die C = O-Valenzschwingung kann man eindeutig der intensiven Bande bei 1695 cm^{-1} zuordnen. Die ebenfalls starke Bande bei 1275 cm^{-1} muss als C—O-Schwingung aufgefasst werden, während die schwächere bei 1190 cm^{-1} der Deformationsschwingung δ(COH) zuzuschreiben ist. Die Deutung dieser beiden Frequenzen wird nicht von allen Autoren übereinstimmend vorgenommen. Fichter (l. c.) deutet bei den niedrigern Dicarbonsäuren ebenfalls eine Bande zwischen 1200 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} (1278 cm^{-1} bei Glutarsäure)

[1]) In der gleichen Arbeit ist auch die Bernsteinsäure HOOC—$(CH_2)_2$—COOH analysiert. Bei ihr ist die C-Kette vollständig eben, hingegen sind die Carboxylgruppen um einige Grade aus dieser Ebene herausgedreht. Ersteres widerspricht der Ansicht von Yardley (Proc. Roy. Soc. **105 A**, 451, 1924), die auch von Fichter und Wehrli (l. c.) übernommen wurde, wonach die vier C-Atome auf einem schiefen Tetraeder liegen sollen.

als C—O-Schwingung. Hingegen fällt bei ihm die Deformationsschwingung mit der C—O-Schwingung zusammen. Die hier vertretene Auffassung entspricht derjenigen von HERMANN und HOFSTADTER[1]). Es wird dort bei Essigsäure (CH_3—COOH) eine Frequenz von 1282 cm^{-1} der C—O-Schwingung und von 1176 cm^{-1} der δ(O—H)-Schwingung zugeschrieben. Eine andere, hiervon stark abweichende Deutung geben DAVIES und SUTHERLAND[2]), die bei Monocarbonsäuren eine Bande um 1430 cm^{-1} der C—O-Schwingung zuordnen. Dazu ist zu bemerken, dass bei den Paraffinen (C_nH_{2n+2}) im Ramaneffekt eine sehr intensive Bande in dieser Gegend beobachtet und der Deformationsschwingung δ(HCH) zugeschrieben wird. Die Frequenz 1430 cm^{-1} der Adipinsäure wird deshalb auch hier als δ(HCH)-Schwingung gedeutet. Die Banden bei 735 cm^{-1} und 926 cm^{-1} können als Kettenschwingungsfrequenzen gedeutet werden.

b) Pimelinsäure (HOOC—$(CH_2)_5$—COOH).

Über die Kristallstruktur der Pimelinsäure ist röntgenographisch nichts bekannt. Im Ultrarotspektrum (Fig. 6) fehlt wiederum die normale O—H-Bande. Sie ist um ca. 500 cm^{-1} verschoben, was die Bindung der Moleküle im Kristall durch Wasserstoffbrücken von neuem bestätigt. Die O—H-Bande liegt an der gleichen Stelle wie bei der Adipinsäure bei 3020 cm^{-1}. Die Banden bei 2890 cm^{-1} und 2940 cm^{-1} werden wie im Spektrum der Adipinsäure der symmetrischen und antisymmetrischen H—C—H-Schwingung zugeordnet. Beide Frequenzen sind gegenüber den entsprechenden der Adipinsäure schwach nach kleinern Wellenzahlen verschoben. Die C=O-Bande ist gegenüber der Adipinsäure um 13 cm^{-1} nach kleinern Wellenzahlen verschoben und liegt nun bei 1682 cm^{-1}. Im gleichen Sinn leicht verschoben sind auch die C—O-Valenzschwingungsfrequenz bei 1265 cm^{-1} und die Deformationsschwingung δ(HCH) bei 1420 cm^{-1}. Die der Deformationsschwingung δ(COH) zugeordnete Frequenz liegt wieder bei 1190 cm^{-1}. Eine Anzahl ganz schwacher Banden wie z. B. 1300, 1235, 1125, 1080, 1017 cm^{-1} usw., die hier nicht gedeutet worden sind, dürften zu Kombinations- oder Oberschwingungen gehören.

---

[1]) R. C. HERMAN und R. HOFSTADTER, J. chem. phys. **6**, 537, 1938.

[2]) M. M. DAVIES und G. B. B. M. SUTHERLAND, J. chem. phys. **6**, 755, 1938.

c) *Korksäure* ($HOOC—(CH_2)_6—COOH$).

Die Struktur der Korksäure ist röntgenographisch nicht näher untersucht. Es ist jedoch anzunehmen, dass sie nicht wesentlich von derjenigen der Adipinsäure abweicht, da die Glieder mit gerader C-Zahl in der homologen Reihe nach Mac Gillavry (l. c.) ein sehr ähnliches Verhalten zeigen. Aus Fig. 6 ist zu ersehen, dass die Frequenz-Zuordnungen denen bei den vorhergehenden Säuren entsprechen.

Im Folgenden soll die Berechnung der Kettenschwingungsfrequenzen durchgeführt werden. Über die Theorie der Kettenschwingungen liegen verschiedene Abhandlungen vor. Die Arbeiten von Bartholomé und Teller[1]) und von Mecke[2]) widmen sich speziell den Eigenschwingungen organischer Kettenmoleküle. Die Rechnung von Mecke (l. c.) für die Paraffine ist von Wehrli (l. c.) auf die Dicarbonsäuren übertragen worden, und für die ersten vier Glieder der homologen Reihe scheint die Theorie befriedigend mit dem Experiment übereinzustimmen. Dehnt man die Rechnung auf die höhern Dicarbonsäuren aus, so kann man wiederum allen gemessenen Banden berechnete zuordnen. Dagegen können nicht alle berechneten Frequenzen experimentell festgestellt werden, die mittleren scheinen zu fehlen. Dabei ist zu beachten, dass in der Rechnung von Wehrli zunächst die schweren Endmassen der Kette nicht berücksichtigt worden sind d. h. es ist so gerechnet worden, als ob alle Massen gleich schwer wären. Zur Berechnung der Bindungskonstanten werden dann die schweren Endmassen berücksichtigt.

In den Untersuchungen von Bartholomé und Teller (l. c.) ist die Rechnung für Ketten mit schwereren Endatomen streng durchgeführt. Die Berechnung geht von folgenden Voraussetzungen aus: Das Molekül sei eine ebene Zickzackkette mit dem Valenzwinkel β (siehe Fig. 7). Die mittleren Atomgruppen seien alle gleich schwer ($m_{CH_2} = 14$), die Endgruppen ($M_{COOH} = 45$) dagegen wesentlich schwerer. Zur Vereinfachung des Modells werden statt der Atomgruppen Massenpunkte mit der Masse der Gesamtgruppe eingeführt und nur die Valenzschwingungen betrachtet.

Die Schwingungsfrequenzen ω_i der Kette ohne schwere Endatome lassen sich nach folgender Formel berechnen:

$$\omega_i^2 = \frac{2k}{m_c}\left(1 - \cos\beta\cos\frac{i\pi}{N}\right). \quad i = 1, 2, \cdots N-1. \qquad (1)$$

[1]) E. Bartholomé und E. Teller, ZS. f. phys. Chem. B **19**, 366, 1932.
[2]) R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. B **36**, 347, 1937.

Die Frequenzen liegen zwischen einer obern und einer untern Grenze und zwar nach (1) zwischen

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{2k}{m_c}(1+\cos\beta)} \text{ und } \omega_{\min} = \sqrt{\frac{2k}{m_c}(1-\cos\beta)} \qquad (2)$$

Es bedeuten: k die Bindungskonstante zwischen zwei Kettengliedern, m_c die Masse der CH_2-Gruppen, β den Valenzwinkel (Aussenwinkel), N die Zahl der Kettenglieder und i die Laufzahl der N-1 Valenzschwingungen.

Werden nun die schweren Endatome an die Kette gehängt, so lassen sich die Valenzschwingungen der Kette durch eine der Gleichung (1) entsprechende Formel berechnen. Es gilt

$$\omega_i^2 = \frac{2k}{m_c}\left(1-\cos\beta\cos\frac{2\pi}{\lambda_i'}\right), \qquad (3)$$

wobei λ_i' eine nicht mehr ganzzahlige Laufzahl bedeutet. Die λ_i' müssen ferner folgende Gleichungen erfüllen:

$$\frac{\sin\frac{2\pi(n+1)}{\lambda_i'}}{\sin\frac{2\pi n}{\lambda_i'}} = -\frac{\frac{k}{m_c}\cos\beta}{\omega_i^2 - k\left(\frac{1}{m_c}+\frac{1}{M}\right)} \qquad (4)$$

$$\frac{\cos\frac{2\pi(n+1)}{\lambda_i'}}{\cos\frac{2\pi n}{\lambda_i'}} = -\frac{\frac{k}{m_c}\cdot\cos\beta}{\omega_i^2 - k\left(\frac{1}{m_c}+\frac{1}{M}\right)}, \qquad n = \frac{N}{2} - 2 \qquad (5)$$

Aus (3) und (4) resp. (3) und (5) lassen sich die λ_i' graphisch bestimmen[1]). Setzt man die so erhaltenen λ_i'-Werte in Gleichung (3) ein, so erhält man die gesuchten Frequenzen ω_i. Solange die Frequenzen $\omega_E = \sqrt{\frac{k}{M}}$ der Endmassen M im angegebenen Intervall liegen, liefert (3) die richtige Anzahl Lösungen. Liegt jedoch die Frequenz ω_E unterhalb des angegebenen Intervalls, so kann sich diese Schwingung nicht in die Kette hinein fortpflanzen. Es schwingen im wesentlichen nur die angehängten Massen M, und es gibt Normalschwingungen, die von der Kettenlänge kaum abhängen. In diesem Falle liefert (3) zu wenig Lösungen. Die fehlenden ω_i-Werte ergeben sich aus dem Ansatz:

$$\omega_i^2 = \frac{2k}{m_c}\left(1-\cos\beta\cos h\frac{2\pi}{\lambda_i''}\right). \qquad (6)$$

[1]) Über die graphische Auflösung der Gleichungen siehe Bartholomé und Teller (l. c.) Seite 382.

Die Bedingungen für die λ_i'' lauten ganz ähnlich wie (4) und (5). Es gilt jetzt:

$$\frac{\sin h \frac{2\pi(n+1)}{\lambda_i''}}{\sin h \frac{2\pi n}{\lambda_i''}} = -\frac{\cos\beta \cdot \frac{k}{m_c}}{\omega_i^2 - k\left(\frac{1}{m_c}+\frac{1}{M}\right)} \tag{7}$$

$$\frac{\cos h \frac{2\pi(n+1)}{\lambda_i''}}{\cos h \frac{2\pi n}{\lambda_i''}} = -\frac{\cos\beta \cdot \frac{k}{m_c}}{\omega_i^2 - k\left(\frac{1}{m_c}+\frac{1}{M}\right)}. \tag{8}$$

Aus (6) und (7) resp. (6) und (8) müssen die λ_i'' wieder graphisch bestimmt werden. λ_i'' in Gleichung (6) eingesetzt, ergibt die fehlenden Lösungen ω_i. Sie sind praktisch unabhängig von der Kettenlänge, also eine Art Gruppenfrequenzen, und kleiner als $\omega_{\min}$.

Diese Rechnung soll nun auf das Beispiel der Korksäure (N = 8) angewandt werden. Es gelten folgende Daten: Als Valenzwinkel wird der bei der Adipinsäure aus Röntgenuntersuchungen bestimmte Winkel $\beta = 67^0$ (Aussenwinkel) genommen. Die Bindungskonstante k wird so gewählt, dass die berechneten Frequenzen möglichst mit den Experimenten übereinstimmen. Ihr Zahlenwert ergibt sich zu $3{,}1 \cdot 10^5$ dyn $\cdot$ cm^{-1}, was mit den aus andern Messungen bekannten Werten der C—C-Bindung befriedigend übereinstimmt. Daraus berechnen sich die Grenzen des Kettenschwingungsintervalls zu $\omega_{\min} = 682$ cm^{-1} und $\omega_{\max} = 1030$ cm^{-1}. Die Gleichung (3) liefert nur fünf statt sieben Valenzschwingungen. Die zwei fehlenden Lösungen erhält man aus dem

Tabelle 2.

Beobachtete und berechnete Kettenfrequenzen ω_i der Korksäure (HOOC—$(CH_2)_6$—COOH).

beobachtet		berechnet	Differenz
$\omega_{cm^{-1}}$	i	$\omega_{cm^{-1}}$	cm^{-1}
645	0	641 648	− 4 3
725	0	734	9
760	0?	—	—
802	0	816	14
930	4	897	− 33
971	0?	970	− 1
1010	0	1015	5

0 = schwach, Intensität kleiner als ½; 0? = sehr schwach, unsicher.

Ansatz (6), und zwar sind diese beiden Frequenzen kleiner als ω_{min}. Die berechneten und beobachteten Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Qualitativ stimmen berechnete und beobachtete Werte befriedigend überein. Es kann jeder berechneten Frequenz eine beobachtete eindeutig zugeordnet werden und umgekehrt. Die einzige Ausnahme bildet die fragliche Bande bei 760 cm^{-1}, der keine berechnete entspricht. Quantitativ ist die Übereinstimmung weniger gut, es ergeben sich zum Teil ziemlich grosse Differenzen. Der Grund dafür ist in der starken Vereinfachung des angewandten Modells zu suchen. Zum Beispiel hat die Röntgenanalyse gezeigt, dass die Moleküle nicht vollkommen eben sind. Die Ebenheit ist jedoch Voraussetzung der Rechnung. Nicht zuletzt werden aber auch die zwischenmolekularen Kräfte im Kristall einen Einfluss auf die Schwingungen der Kette ausüben. Auf diesen Punkt soll in § 9 noch näher eingegangen werden.

d) *Azelainsäure* ($HOOC—(CH_2)_7—COOH$).

Die Kristallstruktur der Azelainsäure scheint bis jetzt röntgenographisch noch nicht untersucht zu sein. Im Ultrarotspektrum bestätigt sich erneut das Fehlen der O—H-Bande am normalen Ort um 3500 cm^{-1}. Die verschobene O—H-Bande bei 3040 cm^{-1} wird durch die C—H-Bande fast ganz überdeckt. Die weitere Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Schwingungstypen ist aus Fig. 6 ersichtlich, sie entspricht ganz der bei den drei andern Säuren besprochenen.

Zusammenfassend kann zu den vier gemessenen Spektren folgendes gesagt werden: Schon bei den ersten Gliedern der Dicarbonsäuren beobachtete Fichter (l. c.) das Fehlen der O—H-Bande bei 3500 cm^{-1}. Er vermutete, sie sei nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Da jedoch die verschobene Bande immer gerade in das breite Absorptionsgebiet der C—H-Bande fiel, war es nicht möglich die Verschiebung mit Sicherheit festzustellen. Infolge der genaueren Messungen konnte nun das Absorptionsgebiet in der Umgebung der C—H-Bande besser aufgelöst und die Verschiebung der O—H-Bande eindeutig bewiesen werden. Aus dieser Verschiebung muss auf Bindung der Moleküle im Kristall durch Wasserstoffbrücken geschlossen werden. Die Verrückung nach kleineren Wellenzahlen kommt dadurch zustande, dass die normale O—H-Bindung gelockert wird, wenn das H-Atom eine Wasserstoffbrücke bildet[1]).

[1]) M. Wehrli und G. Milazzo: Helv. Chim. Acta **26**, 1025, 1943.

Auffallend ist die schon von Fichter & Wehrli (l. c.) gefundene Oszillation gewisser Gruppenfrequenzen mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome. Diese Oszillation wurde bei den ersten vier Dicarbonsäuren an der C=O-Bande beobachtet. Bei den höheren Gliedern lässt sie sich nun weiter verfolgen (Fig. 6). Es scheint jedoch bei der Glutarsäure ein Phasenwechsel stattzufinden. Unterhalb $n = 3$ sind nämlich die Frequenzen der Glieder mit ungerader C-Zahl höher, oberhalb aber die der Glieder mit gerader Anzahl. Der Phasenwechsel könnte möglicherweise damit zusammenhängen, dass die Glutarsäure den tiefsten Schmelzpunkt der homologen Reihe besitzt. In Fig. 6 und Tab. 1 kann bei den neuen Messungen eine analoge Oszillation der H—C—H-Valenzschwingungsfrequenzen und der δ (HCH)-Deformationsschwingung festgestellt werden. Die Schwankungen verlaufen gleichsinnig mit denjenigen der C=O-Bande. Dieses Hin- und Herpendeln der Gruppenfrequenzen dürfte, wie schon Fichter & Wehrli vermuteten, mit der Oszillation der Schmelzpunkte und damit der zwischenmolekularen Bindungskräfte zusammenhängen.

II. Absorptionsspektrum von Glutarsäure in der Umgebung des Schmelzpunktes.

§ 6. Im Hinblick auf die im ersten Teil dieser Arbeit angeschnittenen Fragen über zwischenmolekulare Bindungen durch Wasserstoffbrücken und Störung der Kettenschwingungen im Kristall, schien es interessant, an Dicarbonsäuren Messungen in der Umgebung des Schmelzpunktes durchzuführen. In der Erwartung, die erwähnten Probleme besser klären zu können, wurden an Glutarsäure $HOOC—(CH_2)_3—COOH$ an ein- und derselben Schicht Messungen unter- und oberhalb des Schmelzpunktes vorgenommen. Die Glutarsäure wurde deshalb gewählt, weil sie von allen Dicarbonsäuren den tiefsten Schmelzpunkt (97,5°) besitzt und aus diesem Grunde bei ihr die geringsten experimentellen Schwierigkeiten zu erwarten waren.

§ 7. Experimentelle Anordnung.

Die zu untersuchende Substanz wurde zunächst wieder auf eine Steinsalzplatte aufgedampft und in einem elektrischen Ofen, dessen Temperatur auf $\pm 2^0$ konstant gehalten werden konnte, erwärmt. Der ganze Ofen war von einem wassergekühlten Gehäuse umgeben, um jegliche direkte Temperaturstrahlung auf das Radiomikrometer auszuschalten. Um ein Herunterfliessen der geschmolzenen Substanz zu verhüten, musste der Strahlengang im Ofen

vertikal gewählt werden. Der Strahlengang ausserhalb des Spektrometers war deshalb wie folgt: Der Nernststift wurde mit einem Hohlspiegel über einen Planspiegel auf die absorbierende Schicht im Ofen abgebildet. Über einen zweiten Planspiegel wurde durch einen weiteren Hohlspiegel ein Bild des Nernststiftes auf dem Eintrittsspalt des schon beschriebenen Spektrometers erzeugt. Der Ofen war derart konstruiert, dass alternierend eine leere und eine mit einer Kristallschicht versehene Steinsalzplatte in den Strahlengang gebracht werden konnten, so dass Fehler wie Reflexion und Absorption, sowie sekundäre Wärmestrahlung der Steinsalzplatten selbst eliminiert wurden. Vorversuche ergaben übrigens, dass die Ausschläge des Radiomikrometers infolge der Wärmestrahlung des Ofens allein bei den üblichen Spaltbreiten und bei einer Temperatur des Ofens von ca. 100° nur einige Millimeter auf der fünf Meter entfernten Skala betrugen.

Eine Schwierigkeit ergab sich zunächst dadurch, dass die Substanz schon vor dem Erreichen des Schmelzpunktes wegsublimierte. Sie konnte überwunden werden, indem die Schicht zwischen zwei Steinsalzplatten gebracht wurde. Bei dieser Anordnung konnten nur noch ganz geringe Mengen der Substanz am Rande verdampfen, und dies wirkte nicht mehr störend. Selbstverständlich wurde dabei gegen zwei in gleicher Art übereinandergelegte leere Steinsalzplatten gemessen. An ein- und derselben Schicht von Glutarsäure (Smp.: 97,5°) wurden folgende Absorptionskurven durchgemessen: 1) eine normale Kurve bei Zimmertemperatur, 2) eine Kurve bei $t = 55°$, 3) eine dicht unterhalb des Schmelzpunktes bei $t = 90°$, 4) eine oberhalb des Schmelzpunktes bei $t = 110°$ und 5) nach Abkühlung der Substanz nochmals eine Kurve bei $t = 20°$.

Zur Herstellung der Absorptionsschichten dienten ein Reinstpräparat von Scheering-Kahlbaum und ein Reinstpräparat von Schuchardt.

§ 8. Ergebnisse.

Die Durchlässigkeitskurven der Glutarsäure in der Umgebung des Schmelzpunktes sind in Figur 8 dargestellt. Die Kurven bei $t = 55°$, $t = 90°$ sowie diejenige nach dem Wiederabkühlen bei $t = 20°$ stimmen mit der ursprünglichen Kurve bei Zimmertemperatur überein. In Fig. 8 ist deshalb nur die Kurve der ersten Messung bei $t = 20°$ der oberhalb des Schmelzpunktes erhaltenen gegenübergestellt.

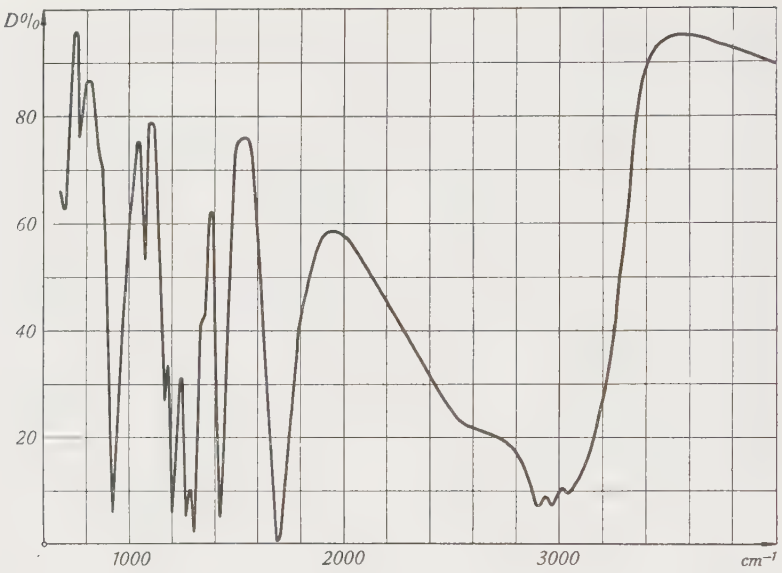


Fig. 8 a.

Durchlässigkeit D der Glutarsäure HOOC–$(CH_2)_3$–COOH bei $t = 20^0$ C.

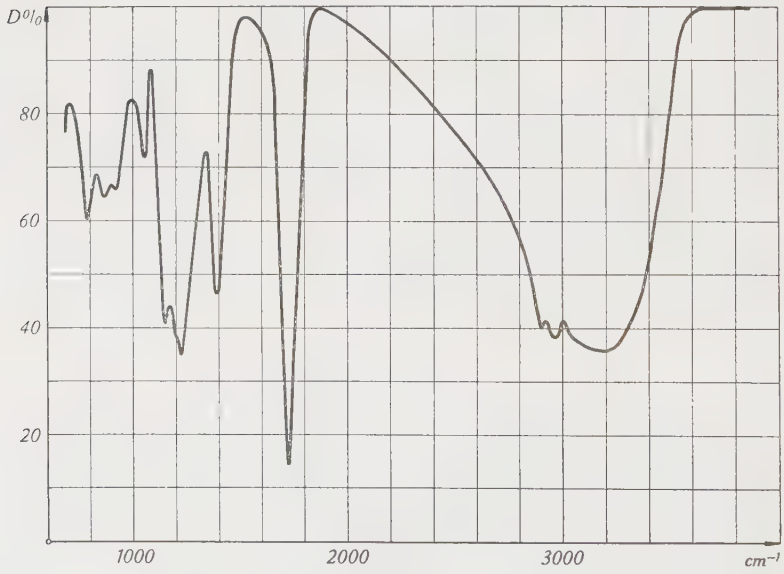


Fig. 8 b.

Durchlässigkeit D der Glutarsäure bei $t = 105^0$ C.

In Tabelle 3 sind die gemessenen Frequenzen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Glutarsäure ($HOOC—(CH_2)_3—COOH$):
Wellenzahlen ν der Absorptionsmaxima und Intensitäten i der Banden unter- und oberhalb des Schmelzpunktes 97,5°.

Fichter und Wehrli		fest $t = 20^0$		flüssig $t = 105^0$		Differenz	Zuordnung
$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{flüss} - \nu_{fest}$	
—	—	670	0	*			
690	0?	694	½	*			
764	1	763	½	783		20	Kettenfr.
				862	5b		
914	7	922	5	918		− 4	
1053	0?	1070	½	1053	½	− 17	
—	—	1163	0				
—	—	1200		1155		− 45	δ (COH)
1278	3b	1258	15		12		
—	—	1300		1220		− 80	C—O
1400	3	1422	4	1392	3	− 30	δ (HCH)
1665	10	1695	10	1725	10	30	C=O
2890		2900		2900		0	H—C—H
bis	34b	2965	61b	2965	60b	0	
3035		3040		3190	sb	150	O—H

b = breit; sb = sehr breit; * in diesem Gebiet konnte wegen zu geringer Intensität nicht mehr gemessen werden.

Die vorliegende Messung bei $t = 20^0$ weicht, wie aus Tabelle 3 ersehen werden kann, etwas von der von Fichter & Wehrli (l. c.) ab. Zur Kontrolle wurde deshalb auch eine aus absolutem Alkohol auskristallisierte Schicht vermessen. Vier aufgedampfte und eine auskristallisierte Schicht ergaben Banden bei genau gleichen Wellenzahlen. Die in Tabelle 3 gegebenen neuen Werte dürfen daher als gesichert angesehen werden.

Es wurden auch Messungen an Malonsäure $HOOC—CH_2—COOH$ und Azelainsäure $HOOC—(CH_2)_7—COOH$ in der Nähe des Schmelzpunktes gemacht. Bei Malonsäure konnte oberhalb des Schmelzpunktes nicht mehr gemessen werden, da sie hitzeunbeständig ist. Wenn nämlich zwei Carboxylgruppen am selben Kohlenstoffatom sitzen, wird eine stets sehr leicht entfernt. Die Malonsäure zerfällt dabei in Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$ und CO_2. Die Azelainsäure verhielt sich beim Erhitzen normal, sie wurde aber nur im Gebiet der Kettenschwingungsfrequenzen untersucht. Das Ergebnis wird im folgenden Paragraphen erwähnt.

§ 9. Diskussion.

In Figur 9 sind die Ultrarotspektren der Glutarsäure in der Nähe des Schmelzpunktes schematisch dargestellt.

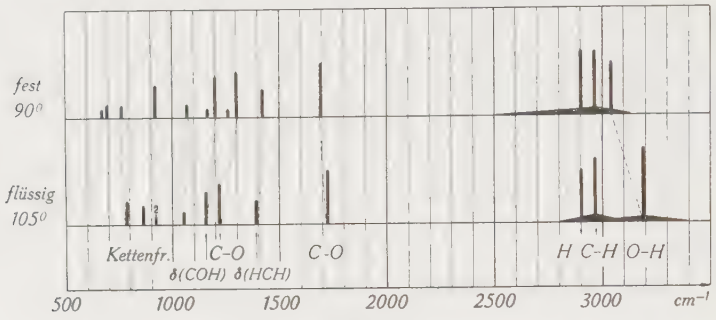
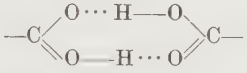


Fig. 9.
Ultrarotbanden der Glutarsäure $HOOC-(CH_2)_3-COOH$ unter- und oberhalb des Schmelzpunktes.

Es fällt sofort auf, dass die beiden Spektren wesentlich voneinander abweichen (vergleiche auch Fig. 8). Es sind starke Änderungen in der Intensität einiger Banden und beträchtliche Frequenzverschiebungen festzustellen. Der zweite Effekt ist an beinahe allen Banden zu beobachten. Besonders auffallend ist die starke Verschiebung der Bande bei 3040 cm^{-1} nach 3190 cm^{-1}. Diese Frequenz ist in § 5 als verschobene O—H-Valenzschwingung gedeutet worden. Es ist nun anzunehmen, dass beim Schmelzen die Wasserstoffbindungen verschwinden oder stark gelockert werden. In der Tat muss die Verschiebung der O—H-Bande von 3040 cm^{-1} nach 3190 cm^{-1} beim Übergang fest → flüssig in der Weise gedeutet werden, dass die Wasserstoffbrücke schwächer wird, jedoch nicht vollständig verschwindet. Bemerkenswert ist die starke Verbreiterung der Bande.

Das Unscharfwerden der O—H-Bande kann durch folgende Überlegung verstanden werden: Beim Schmelzprozess verschwinden die Wasserstoffbrücken, wie im vorhergehenden geschlossen wurde, nicht vollständig, sondern sie werden nur geschwächt. In der Flüssigkeit werden aber nicht Mehrfachmoleküle vorhanden sein, sondern die einzelnen Moleküle bilden ein „quasikristallines" Gerüst, das natürlich zeitlich dauernden Veränderungen unterworfen ist. Die zwischenmolekularen Bindungskräfte sind also gewissermassen um einen Mittelwert statistisch verteilt. Deshalb wird auch die Beeinflussung der Schwingungen nicht konstant sein, sondern um einen mittleren Wert schwanken. Das bewirkt die beobachtete Verbreiterung der Absorptionsbanden.

Auch die beiden Valenzschwingungsfrequenzen der -Gruppe sind merklich verschoben. Die C=O-Bande wird beim Schmelzen um 30 cm^{-1} nach grösseren, die C—O-Bande um 80 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Beide sind in der Flüssigkeit unschärfer als im Kristall, was durch dieselbe Überlegung wie oben gedeutet werden kann. Die Verschiebungen sind derart, dass die beiden Banden im Festkörper näher beieinander liegen als in der Flüssigkeit, was auf grössere Symmetrie der OCO-Gruppe im Kristall schliessen lässt. Aus der Strukturformel ist zu ersehen, dass diese Annahme berechtigt ist, da die



Wasserstoffbrücken eine Vergrösserung der Symmetrie bewirken können. Aus der Verschiebung der C=O-Bande folgt, dass die Bindungskonstante kleiner werden muss, dass sie sich also der Konstanten der C—O-Bindung nähert. Die Lage der H-Atome wird infolge der Wasserstoffbrücken ebenfalls symmetrischer. Herman & Hofstadter (l. c.) haben Essigsäure (CH_3—COOH) gasförmig in monomerem und dimerem Zustand untersucht. Sie finden beim Übergang dimer → monomer eine Verschiebung der OCO-Valenzschwingungsfrequenzen im gleichen Sinn wie hier beim Übergang fest → flüssig. Die Differenzen betragen bei ihnen $-16\ cm^{-1}$ für die C—O — und 31 cm^{-1} für die C=O-Bande. Auch Davies & Sutherland (l. c.) finden bei Monocarbonsäuren in Lösung denselben Effekt beim Übergang vom dimeren zum monomeren Zustand.

Im Spektrum der geschmolzenen Glutarsäure sind die Deformationsfrequenz δ (COH) um $-45\ cm^{-1}$ und die δ (HCH)-Frequenz um $-30\ cm^{-1}$ verschoben. Bemerkenswert ist, dass sich die beiden Valenzschwingungsfrequenzen der H—C—H-Bindung als einzige nicht ändern. Auch im Gebiet der Kettenschwingungen werden beim Schmelzen sämtliche Frequenzen leicht verschoben. Bedeutend auffallender als diese Verschiebung ist jedoch hier die starke Änderung in der Intensität der Bande bei 922 cm^{-1}. An der Stelle der sehr intensiven und scharfen Bande im Kristall findet sich nach dem Schmelzen nur noch eine ganz schwache, unsicher festzustellende Bande bei 918 cm^{-1}. Dafür ist die Gesamtabsorption im ganzen Kettenschwingungsgebiet wesentlich stärker. In Tabelle 3 kommt dies deutlich zum Ausdruck. Im Kristall besitzt die Bande bei 922 cm^{-1} allein die Intensität $i = 5$. In der Flüssigkeit hingegen haben die drei Banden von 783 cm^{-1} bis

918 cm^{-1} zusammen gerade die Intensität i = 5. Bei 862 cm^{-1} tritt eine Bande neu auf, die vorher sehr wahrscheinlich durch die überaus starke bei 922 cm^{-1} verdeckt worden ist. Die Tatsache, dass die intensive Bande in der Flüssigkeit fast vollkommen verschwindet, bestätigt die Auffassung, dass es sich hier nicht um eine Gruppenschwingung handeln kann, sondern um Gerüst- oder Kettenschwingungen.

An Azelainsäure kann derselbe Effekt beobachtet werden. Auch bei ihr nimmt die Intensität der entsprechenden Bande bei 926 cm^{-1} äusserst stark ab.

Die Deutung dieser starken Intensitätsänderungen ist noch ziemlich unsicher. Eine Möglichkeit, wenigstens qualitativ diesen Effekt zu erklären besteht darin, ebenfalls eine äusserst starke Verbreiterung der Bande durch die Einwirkung der Wasserstoffbrücken anzunehmen. Diese Vorstellung entspricht dem experimentellen Befund, wonach an Stelle der scharfen und intensiven Bande bei 922 cm^{-1} im Kristall, in der Flüssigkeit ein stark verbreitertes aber weniger tiefes Absorptionsgebiet erscheint. Das Absorptionsmaximum ist ziemlich flach und nur noch unsicher feststellbar.

Dem früheren Vorsteher der Physikalischen Anstalt, Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach möchte ich an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung der Apparaturen und Herrn Prof. Dr. M. Wehrli, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Für manche nützliche Hinweise schulde ich den Herren Prof. Dr. E. Miescher und P. D. Dr. M. Fierz besten Dank.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

CURRICULUM VITAE.

Am 1. September 1917 wurde ich, Ernst Schönmann, als Sohn des Beamten Ernst Schönmann und der Louise geb. Strebel in meiner Vaterstadt Basel geboren. Ich besuchte die Basler öffentlichen Schulen und bestand im Frühjahr 1936 am mathemathisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium die Eidg. Maturitätsprüfung, Typus C. Seit dem Sommersemester 1936 studiere ich an der Universität Basel. 1941 bestand ich das fachwissenschaftliche Mittellehrerexamen in den Fächern Physik, Mathematik und Geographie. Im weitern Verlaufe meiner Studien legte ich die Nebenfachexamina in Geographie, theoretischer Physik und Mathematik ab. Seit Oktober 1942 bin ich Assistent an der physikalischen Anstalt. Mit den Vorarbeiten zu der vorliegenden Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Wehrli begann ich im Sommersemester 1941.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Proff. und Drs.:

P. Buchner, A. Buxtorf, M. Fierz, A. Hagenbach, F. Jaeger, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, O. Spiess, P. Vosseler, M. Wehrli, H. Zickendraht.